

**PCT**WELTOGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07C 45/52, 49/17	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/05006 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. März 1993 (18.03.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01904 (22) Internationales Anmeldeatum: 20. August 1992 (20.08.92)		(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00, D-4000 Düsseldorf 1 (DE).
(30) Prioritätsdaten: P 41 28 692.8 29. August 1991 (29.08.91) DE		(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).
(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder: FLECKENSTEIN, Theo ; Pfitznerstraße 9, D-4010 Hilden (DE). GÖBEL, Gerd ; Falkenweg 6, D-5000 Köln 40 (DE). HABERLANDT, Klaus ; Allensteinerstraße 39, D-4100 Duisburg 46 (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

(54) Title: METHOD OF PRODUCING ACETOL**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON ACETOL**(57) Abstract**

The invention concerns a method of producing acetol by the dehydration of glycerin at high temperatures. The method is applicable on an industrial scale and gives high yields and high conversion rates. The invention calls for glycerin to be reacted with a heterogenous hydration/dehydration catalyst, containing an element of the first and/or eighth sub-group of the periodic table, at temperatures between 180 and 400 °C, to give acetol and water.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Acetol durch Dehydratisieren von Glycerin bei höheren Temperaturen. Als industriell einsetzbares Verfahren mit hohen Ausbeuten und Umsätzen wird vorgeschlagen, daß Glycerin mit einem heterogenen, ein Element der ersten und/oder achten Nebengruppe enthaltenden Hydrier-/Dehydrierkatalysator bei Temperaturen zwischen 180 und 400 °C zu Acetol und Wasser umgesetzt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TC	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei		

- 1 -

Verfahren zum Herstellen von Acetol

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Acetol durch Dehydratisieren von Glycerin bei höheren Temperaturen.

Acetol oder Hydroxyaceton wird unter anderem als Reduktionsmittel beim Färben mit Küpenfarbstoffen verwendet (Zeitschrift "textil praxis international" 1989, Seite 737). Es ist ferner ein Ausgangsstoff für Heterocyclensynthesen und kann beispielsweise zum fermentativen Herstellen von R-(-)-1,2-Propandiol verwendet werden (DE 38 30 253 A1).

In technischem Maßstab wird Acetol hauptsächlich durch katalytische Oxidation, ausgehend von 1,2-Propandiol (Chem. Eng. News 43 (1965)) oder durch Dehydrierung von 1,2-Propandiol gewonnen (DE 23 13 957 B).

Wirtschaftlich interessant wäre jedoch auch ein Verfahren, das von Glycerin als Ausgangsstoff ausgeht. Bekannt ist die Dehydratisierung von Glycerin bei Temperaturen zwischen 430 und 450 °C ("Liebigs Annalen der Chemie", 1904, Band 335, Seiten 209 bis 223). Dabei wird Glycerin langsam durch eine mit Bimsstein gefüllte erhitze Röhre

...

- 2 -

geleitet. Der Versuch dauert bei einem Einsatz von 250 g Glycerin ungefähr 16 Stunden. Man erhält viel Graphit und ein braungefärbtes Destillat, das Acetol, Wasser, Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, nicht umgesetztes Glycerin und andere Stoffe enthält. Eine fraktionierte Destillation ist notwendig, um aus dem Reaktionsgemisch wäßriges Acetol bzw. fast wasserfreies Acetol zu gewinnen. Ein solches Verfahren eignet sich nicht für den großtechnischen Einsatz. Nur 73 % des eingesetzten Glycerins werden umgesetzt und nur 7,5 % Acetol findet sich schließlich im Reaktionsgemisch, wie den im Artikel genannten Zahlen entnommen werden kann. Ferner verläuft die Reaktion sehr langsam.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren zu verbessern, so daß es industriell einsetzbar ist und erheblich höhere Ausbeuten und Umsätze ermöglicht. Im Reaktionsgemisch sollen hauptsächlich Acetol und Wasser und nur geringfügige Mengen an Nebenprodukten vorhanden sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Glycerin mit einem heterogenen, ein Element der 1. und/oder 8. Nebengruppe enthaltenden Hydrier-/Dehydrierkatalysator bei Temperaturen zwischen 180 und 400 °C zu Acetol und Wasser umgesetzt wird.

Der Umsatz von Glycerin liegt zwischen 85 und 99,8 % und die Selektivität zu Acetol liegt überraschend hoch zwischen 60 und 85 %. Es werden relativ hohe Raumzeitausbeuten erreicht. Propandiol wird als Zwischenprodukt in kleineren Mengen ebenfalls gebildet. Glycerinoligomere sind nicht nachweisbar. Auch die anderen oben genannten Nachteile des bekannten Verfahrens treten erfindungsgemäß nicht auf.

Umsätze und Selektivität sind besonders hoch, wenn wasserfreies Gly-

...

- 3 -

cerin eingesetzt wird. Noch bessere Ergebnisse erhält man, wenn das eingesetzte Glycerin mit einem kurzkettigen sekundären Alkohol, insbesondere Isopropanol verdünnt ist. Dieses ist aus dem Reaktionsgemisch leicht abtrennbar.

Insbesondere wird vorgeschlagen, daß die Reaktion bei Temperaturen zwischen 240 und 300 °C, insbesondere bei etwa 280 °C durchgeführt wird.

Vorzugsweise enthält der Katalysator Kupfer, insbesondere auf einem Träger feinverteiltes Kupfer oder Kupferoxid. Auch die Verwendung von Kupferchromit, Kupfer-Zinkoxid, Kupfersilikat, Kupfer-Aluminiumoxid oder Kombinationen davon, eventuell mit Promotoren, ist vorteilhaft.

Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist es interessant, daß das Verfahren bei Drücken unter 20 bar durchgeführt wird.

Insbesondere für den industriellen Einsatz ist es vorteilhaft, wenn der Katalysator als Festbett vorliegt. Der Flüssigkeitsdurchsatz pro Stunde und Katalysatorvolumen liegt dabei zwischen 0,1 und 10 h⁻¹. Die Reaktionstemperatur läßt sich besonders gut steuern und einstellen, wenn das Verfahren in einem Röhrenreaktor durchgeführt wird. Aber auch die Verwendung anderer Reaktionstypen ist möglich.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung werden nichtumgesetztes Glycerin und gegebenfalls der zugegebene kurzkettige sekundäre Alkohol zum Einsatzprodukt zurückgeführt.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung näher beschrieben. Die Erfindung ist aber nicht auf diese Beispiele beschränkt.

...

B e i s p i e l 1

Ein Liter Katalysator (Typ Cu-Chromit, 0203T, Tabletten mit 4 mm Durchmesser und Dicke, Produkt der Fa. Engelhard) wurden in ein thermölbeheiztes Reaktionsrohr aus Stahl eingefüllt, getrocknet und mit 1 % Wasserstoff in Stickstoff bei einer Temperatur zwischen 150 °C und 200 °C reduziert. Anschließend wurde der Katalysator unter einem Stickstoffstrom von 0,5 Nm³/h auf 260 °C aufgeheizt. 310 ml wäßriges Glycerin mit 80 Gew.-% Glycerinanteil wurde bei LHSV von 0,25 h⁻¹ mit einer Pumpe über einen Vorerhitzer zudosiert. Der Versuch wurde drucklos, d.h. bei Atmosphärendruck durchgeführt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde abgekühlt. Die auskondensierten Bestandteile wurden in einem Abscheider aufgefangen.

Das Reaktionsgemisch enthielt in Gew.-%: 13,5 % nicht umgesetztes Glycerin, 30,1 % Acetol, 4,0 % Propandiol, 12,7 % nicht identifizierte, wasserlösliche Komponenten und 34 % Wasser.

B e i s p i e l 2

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt. Allerdings wurde auf 280 °C aufgeheizt. Das Reaktionsgemisch enthielt in Gew.-%: 7,2 % nicht umgesetztes Glycerin, 36,4 % Acetol, 3,6 % Propandiol, 11,5 % nicht identifizierte, wasserlösliche Komponenten und 35 % Wasser.

B e i s p i e l 3

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt. Aber es wurde 1000 ml/h 80 %iges wäßriges Glycerin zudosiert. Die Analyse ergab in Gew.-%: 9,9 % nicht umgesetztes Glycerin, 24,8 % Acetol, 7,4 % Propandiol, 6,6 % nicht identifizierte, wasserlösliche Komponenten und 38 % Wasser.

...

- 5 -

B e i s p i e l 4

Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde auf 280 °C aufgeheizt und 1000 ml 80 %iges Glycerin eingesetzt. Die Analyse ergab 9,0 % Glycerin, 30,7 % Acetol, 4,8 % Propandiol, 8,7 % nicht identifizierte Komponenten und 38 % Wasser.

B e i s p i e l 5

Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde auf 300 °C aufgeheizt und 310 ml 80 %iges wäßriges Glycerin eingesetzt. Die Analyse ergab in Gew.-%: 0,3 % Glycerin; 18,5 % Acetol; 1,3 % Propandiol; 9,3 % nicht identifizierte wasserlösliche Komponenten und 41,3 % Wasser.

B e i s p i e l e 6 b i s 11

Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde 99,5 %iges Glycerin eingesetzt und bei verschiedenen Temperaturen und Durchsätzen umgesetzt. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

B e i s p i e l e 12 b i s 14

Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde 99,5 %iges Glycerin mit Isopropanol im Gewichtsverhältnis 80 : 20 verdünnt und bei verschiedenen Temperaturen und Durchsätzen umgesetzt. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

...

- 6 -

Tabelle 1

Einsatz: Glycerin (99,5 Gew.-%)

Beispiel	6	7	8	9	10	11
Durchsätze (ml/h)						
Glycerin	250	800	800	250	250	800
LHSV (1/h)	0,25	0,8	0,8	0,25	0,25	0,8
Reaktions- temperatur (°C)						
	300	300	280	280	260	260
Zusammensetzung Reaktionsgemisch (Gew.-%)						
Glycerin	< 0,2	0,6	1,0	0,5	1,7	3,1
Acetol	29,6	38,0	42,8	46,0	47,6	43,6
1,2-Propandiol	1,4	2,5	3,2	2,2	3,6	6,3
Wasser	26,1	25,1	25,4	23,3	23,0	24,4
nicht identifizier- te wasserlösliche Komponenten	12,0	8,5	3,9	5,5	5,4	4,4
Rest	30,7	25,6	23,7	23,5	18,7	18,3

- 7 -

Tabelle 2

Einsatz: Glycerin (80 Gew.-%) / i-Propanol (20 Gew.-%)

Beispiel	12	13	14
----------	----	----	----

Durchsätze (ml/h)

Glycerin	250	250	320
i-Propanol	60	60	80

LHSV (1/h)	0,25	0,25	0,32
------------	------	------	------

Reaktionstemperatur (°C)	280	300	300
--------------------------	-----	-----	-----

Zusammensetzung Reaktionsgemisch (Gew.-%)

Glycerin	< 0,2	< 0,2	< 0,2
----------	-------	-------	-------

Acetol	53,6	51,1	52,2
--------	------	------	------

1,2-Propandiol	1,8	1,5	1,4
----------------	-----	-----	-----

i-Propanol	8,1	8,2	9,6
------------	-----	-----	-----

Wasser	18,4	19,4	19,6
--------	------	------	------

nicht identifizierte wasserlösliche Komponenten

Komponenten	7,4	8,8	6,4
-------------	-----	-----	-----

Rest	10,8	10,8	10,6
------	------	------	------

- 8 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Herstellen von Acetol durch Dehydratisieren von Glycerin bei höheren Temperaturen,
dadurch gekennzeichnet,
daß Glycerin mit einem heterogenen, ein Element der 1. und/oder 8. Nebengruppe enthaltenden Hydrier-/Dehydrierkatalysator bei Temperaturen zwischen 180 und 400 °C zu Acetol und Wasser umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß wasserfreies Glycerin eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß das eingesetzte Glycerin mit einem kurzkettigen sekundären Alkohol, insbesondere Isopropanol verdünnt ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Reaktion bei Temperaturen zwischen 240 und 300 °C, insbesondere bei etwa 280 °C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Katalysator Kupfer, insbesondere auf einem Träger feinverteiltes Kupfer oder Kupferoxid enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß es bei Drücken unter 20 bar durchgeführt wird.

...

- 9 -

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Katalysator als Festbett vorliegt und der Flüssigkeitsdurchsatz pro Stunde und Katalysatorvolumen zwischen 0,1 und 10 h⁻¹ liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß nichtumgesetztes Glycerin und gegebenfalls der zugegebene kurzkettige sekundäre Alkohol zum Einsatzprodukt zurückgeführt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.5 C07C45/52; C07C49/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.5 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,2 036 940 (E.L. HOLMES) 10 November 1933 see the whole document	1-8
A	DE,C,850 608 (BASF) 24 July 1952 see the whole document	1

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 November 1992 (18.11.92)Date of mailing of the international search report
14 December 1992 (14.12.92)Name and mailing address of the ISA/
EUROPEAN PATENT OFFICE
Facsimile No.Authorized officer
Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201904
SA 63557

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 18/11/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2036940		None	
DE-C-850608		None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/01904

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.K1. 5 C07C45/52; C07C49/17

II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete

Recherchierte Mindestpräfistoff⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationsymbole
Int.K1. 5	C07C

Recherchierte nicht zum Mindestpräfistoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	US,A,2 036 940 (E.L. HOLMES) 10. November 1933 siehe das ganze Dokument ----	1-8
A	DE,C,850 608 (BASF) 24. Juli 1952 siehe das ganze Dokument -----	1

⁶ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfandensicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfandensicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 18. NOVEMBER 1992	Abschlußdatum des Internationalen Recherchenberichts 14. 12. 92
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevoilichtigten Bediensteten BONNEVALLE E.I.

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.** EP 9201904
SA 63557

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

18/11/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-2036940		Keine	
DE-C-850608		Keine	

EPO FORM P073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82